

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-077078

(43)Date of publication of application : 23.03.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/306

(21)Application number : 2000-222079

(71)Applicant : MOTOROLA INC

(22)Date of filing : 24.07.2000

(72)Inventor : MARSHALL DANIEL SCOTT
SALEM LUCIA R
THOMPkins HARLAND G

(30)Priority

Priority number : 99 362251

Priority date : 28.07.1999

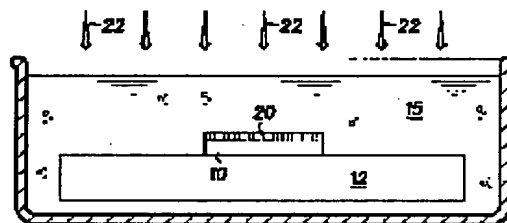
Priority country : US

(54) ETCHING METHOD OF OXIDE AND/OR INSULATOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve an etching method in vertical etching selectivity, horizontal selectivity, and anisotropy so as to enable an insulator to be etched by a method wherein the passivation of a passivation material is canceled out, and only the surface of an insulating material layer which receives light rays is etched.

SOLUTION: An insulating material layer 10 on a support surface 12 is dipped into a liquid which contains a passivation material that prevents a passivated etching liquid 15 or an etching liquid 15 from acting on the material layer 10. The etching liquid 15 passivates the surface of the layer 10 and contains a passivation material which serves as a material that prevents the layer 10 from being etched by an etchant or an etching material prior to the irradiation of the layer 10 with light rays. The surface 25 of the layer 10 to etch is irradiated with reference light, by which the passivation of the surface 25 is canceled out, and only a region of the layer 10 irradiated with reference light is started to be etched and kept being etched as far as it is irradiated with light rays.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-77078
(P2001-77078A)

(43) 公開日 平成13年3月23日 (2001.3.23)

(51) Int.Cl.⁷
H 0 1 L 21/306

識別記号

F I
H 0 1 L 21/306

データシート* (参考)
D

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-222079(P2000-222079)
(22) 出願日 平成12年7月24日 (2000.7.24)
(31) 優先権主張番号 3 6 2 2 5 1
(32) 優先日 平成11年7月28日 (1999.7.28)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 390009597
モトローラ・インコーポレイテッド
MOTOROLA INCORPORAT
RED
アメリカ合衆国イリノイ州シャンバーグ、
イースト・アルゴンクイン・ロード1303
(72) 発明者 ダニエル・スコット・マーシャル
アメリカ合衆国アリゾナ州チャンドラー、
ウエスト・ポスト・ロード4160
(74) 代理人 100091214
弁理士 大貫 進介 (外1名)

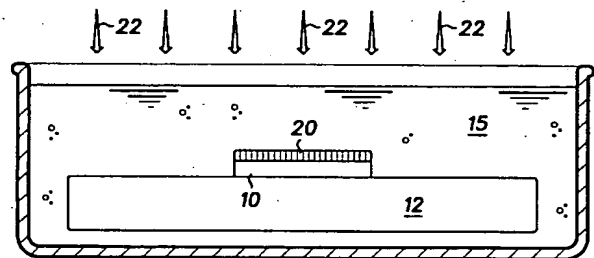
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物および/または絶縁物のエッチング方法

(57) 【要約】

【課題】 絶縁物をエッチングする新規の改善された方法を提供する。

【解決手段】 半導体基板表面上のチタン酸ストロンチウム層を含む絶縁性材料層をエッチングする方法である。チタン酸ストロンチウム層が酸とHFとを含む被不動態化エッチング液に浸漬され、集束光がエッチングされる部分のチタン酸ストロンチウム層の表面に当てられ、被不動態化面のパッシベーションを打ち消して、視準光を受ける表面においてのみチタン酸ストロンチウム層をエッチングする。好適な実施例においては、被不動態化エッチング液はHClと1000ppm未満のHFとを含む。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 絶縁性材料層をエッチングする方法であって：支持面（12）上に絶縁性材料の層（10）を設ける段階；エッチング液（15）を設ける段階；前記絶縁性材料層の表面においてパッシベーション材料（20）を用いて、前記エッチング液が前記絶縁性材料に作用するのを阻止しながら、前記エッチング液内に前記絶縁性材料層を浸漬する段階；およびエッチングすべき部分の前記絶縁性材料層の前記表面に光（22）を当て、前記表面のパッシベーションを打ち消し、光を受ける前記部分のみにおいて前記絶縁性材料層の前記表面をエッチングする段階；によって構成されることを特徴とする方法。

【請求項 2】 酸化物層をエッチングする方法であって：半導体基板（12）の表面上に酸化物層（10）を設ける段階；エッチャントとパッシベーション材料を含む被不動態化エッチング液（15）を設ける段階；前記酸化物層を前記被不動態化エッチング液に浸漬して前記酸化物の表面をパッシベーションする段階；およびエッチングすべき部分の前記酸化物層の前記被不動態化面に光（22）を当てて、光を受ける前記部分のみにおいて前記酸化物層をエッチングする段階；によって構成されることを特徴とする方法。

【請求項 3】 絶縁性材料層をエッチングする方法であって：半導体基板（12）の表面上にチタン酸ストロンチウム層（10）を設ける段階；酸および HF を含む被不動態化エッチング液（15）を設ける段階；前記チタン酸ストロンチウム層を前記被不動態化エッチング液に浸漬し、それによって前記チタン酸ストロンチウム層の表面をパッシベーションする段階；およびエッチングすべき部分の前記チタン酸ストロンチウム層の前記被不動態化面に光（22）を当てて、前記チタン酸ストロンチウム層の前記被不動態化面のパッシベーションを打ち消し、視準光を受ける前記表面のみにおいて前記チタン酸ストロンチウム層をエッチングする段階；によって構成されることを特徴とする方法。

【請求項 4】 絶縁性材料層をエッチングする方法であって：半導体基板（12）の表面上にチタン酸ストロンチウムの薄層（10）を設ける段階；HF を含むパッシベーション液（15）を設ける段階；前記チタン酸ストロンチウム層を前記パッシベーション液に浸漬して、前記チタン酸ストロンチウムの表面（25）をパッシベーションする段階；酸と HF とを含む被不動態化エッチング液を設ける段階；前記チタン酸ストロンチウム層を前記被不動態化エッチング液に浸漬する段階；およびエッチングすべき部分の前記チタン酸ストロンチウム層の前記被不動態化面に光（22）を当てて、前記被不動態化面のパッシベーションを打ち消し、光を受ける前記表面のみにおいて前記チタン酸ストロンチウム層をエッチングする段階；によって構成されることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電気的絶縁物のエッチングに関し、さらに詳しくは、半導体表面上の酸化物などの電気的絶縁物のエッチングに関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】現在、特に半導体産業で用いられる主要な技術は、材料層をデポジションまたは成長させ、その後で不必要な部分をエッチングして除去することである。一般に、エッチング・プロセスは、湿式または乾式エッチング手順により実行することができる。通常、湿式エッチング剤は、アンダーカット（すなわち水平エッチング）があまり多すぎないので、望ましい用途に関しては考慮されない。しかし、材料によっては乾式エッチング剤ではエッチングしにくいものがある。このような材料をエッチングすることもできるが、エッチングされる材料と残すべき材料との間の選択性がほとんどない。

【0003】反応性イオン・エッチング（RIE: Reactive Ion Etching）を用いると、きわめて高質量の（Ba, Sr, Pt など）あるいは反応性が高い（Ba, Sr, Ca など）元素を含有する材料をエッチングすることは困難である。RIE プロセスの間に形成されうる揮発性の副産物を発見することがエッチング選択性への鍵となる。Sr および Ti は揮発性副産物を生成しないので、土類金属酸化物（たとえば SrTiO_3 , BaTiO_3 , BaSrTiO_3 など）を反応性エッチング剤の中でエッチングすることはきわめて難しい。現在までのところ、選択性がほとんどあるいは全くない主として物理的エッチング条件を用いることが解決策であった。現在、このような高誘電率（高 K）材料に関しては気体薬剤は劣っている。

【0004】望まれるエッチング特性は、垂直側壁（差分エッチング速度が大きい）、妥当なエッチング速度およびエッチングすべきでない他の材料に対する化学的選択性が高いことである。約 80 度よりも大きい垂直側壁と、3~4 より大きな選択性が適切で一般的である。RIE エッチングに対して「物理性の」高い組成物を用いる（たとえばスパタリング）ことにより、ほぼ垂直の側壁が得られるが、化学的選択性は劣る。

【0005】従って、このような問題を解決する新規の方法を提供することが望ましい。最も望ましい要素は：エッチング選択性（垂直）；エッチング選択性（水平）；および非等方性である。特定の用途においては、シリコン上に直接的にデポジションされる土類金属酸化物（チタン酸バリウム、チタン酸バリウム・ストロンチウムまたはチタン酸ストロンチウムを含む）のエッチングが望ましい。さらに、エッチング中には、ゲート電極下のチタン酸ストロンチウムはすべて残さねばならない。

【0006】本発明の目的は、絶縁物をエッチングする

新規の改善された方法を提供することである。

【0007】本発明の別の目的は、絶縁物とりわけ酸化物をエッチングする新規の改善された方法を提供することである。

【0008】本発明のさらに別の目的は、垂直エッチング選択性、水平エッチング選択性および非等方性が改善された、絶縁物をエッチングするための新規の改善された方法を提供することである。

【0009】本発明のさらに別の目的は、エッチング速度の改善された、絶縁物をエッチングするための新規の改善された方法を提供することである。

【0010】本発明のさらに別の目的は、 SrTiO_3 、 BaTiO_3 または BaSrTiO_3 を含む土類金属酸化物をエッチングするための新規の改善された方法、さらに詳しくは、土類金属酸化物、さらに詳しくは、シリコン上のチタン酸ストロンチウムをエッチングするための新規の改善された方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】絶縁性材料層をエッチングする方法により、上記とその他の目的が実現され、上記とその他の問題点が少なくとも部分的に解決される。本方法においては、半導体基板などの支持面上の絶縁性材料層がエッチング液に浸漬され、一方で絶縁材料層の表面においてパッシベーション（不動態化）材料を用いてエッチング液が絶縁性材料層に働きかけるのを阻止し、エッチングすべき部分の絶縁性材料層の表面上に光を当てて、パッシベーション材料のパッシベーションを打ち消して、光を受ける表面においてのみ絶縁性材料層をエッチングする。集束パターンまたは光抑制マスク層を用いて光を当てる。さらに、パッシベーション剤がエッチング剤と共に存在する混合液を供給する。パッシベーション剤がエッチングを阻止する一方で、表面または光の届かない部分では光（好ましくは紫外（UV）光）が当たらない。（UV）光が表面に当たると、表面のパッシベーションが破壊されてエッチングが起こる。

【0012】絶縁性材料層をエッチングするためのより詳しい好適な方法により、上記とその他の目的がさらに実現され、上記とその他の問題点が少なくとも部分的に解決される。本方法においては、チタン酸ストロンチウムの薄層が半導体基板表面上に設けられ、1000ppm未満のHFを含有する酸性液が被不動態化（パッシベーション）された）エッチング液として用いられる。チタン酸ストロンチウム層が被不動態化エッチング液に浸漬され、視準光がエッチングすべき部分のチタン酸ストロンチウム層の被不動態化面に当てられる。視準光はチタン酸ストロンチウムの被不動態化面のパッシベーションを打ち消し、被不動態化エッチング液が視準光を受けた表面のみでチタン酸ストロンチウム層をエッチングする。

【0013】

【実施例】簡単に上述したように、現在の技術で見られ

る種々の問題を解決するために新規のエッチング法を提供することが望ましい。本エッチング法の最も望ましい要素は；垂直エッチング断面；水平エッチング制御；

（非等方性）およびエッチングされる材料に関する他の材料の選択性である。特定の用途においては、シリコン上に直接デポジションされるチタン酸ストロンチウム（バリウム、チタン酸ストロンチウムを含む）のエッチングが望ましい。また、エッチング中に、ゲート電極下にはチタン酸ストロンチウムを残さねばならない。すなわち、水平エッチングはほとんどないか、あるいは全然ない。さらに、Si、 SiO_2 、および Si_3N_4 などの他の材料のエッチングは、光を照射する場合もこの液内では起こらないようにすべきである。

【0014】図面を参照して、図1は本実施例ではシリコン基板（たとえばシリコン・ウェハ）上のチタン酸ストロンチウム層である、支持面12上の絶縁性材料層10を示す。ここでは、層10はエッチングしにくい任意の絶縁性材料とすることができ、詳しくは、絶縁性材料層10は酸化物および／またはBa、Sr、Ptなどの高質量材料および／またはBa、Sr、Caなどの高反応性材料を含む。

【0015】図2を参照して、支持面12上の絶縁性材料層10が、パッシベーションされたエッチング液15、すなわちエッチング液15が層10に働きかけることを阻止するパッシベーション材料を含む液に浸漬される。通常、エッチング液15は、たとえば HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 および HPO_3 のうち1種を含む酸性液である酸などのエッチャントすなわちエッチング材料を含有する。本発明によるエッチング液15は、層10の表面をパッシベーションして、エッチャントまたはエッチング材料が光の照射に先立って層10をエッチングすることを阻止する任意の材料であるパッシベーション材料をさらに含む。これについては、さらに詳細に後述する。

【0016】マスク20が層10の表面25上に置かれ、エッチングすべきでない部分すべてを覆う。ここでは、マスク20は周知のフォトリソグラフィック法により層10の表面25上に直接的に形成されるハード・マスクであっても、層10に隣接して配置される単純なシャドウ・マスクであっても、あるいはエッチングすべきでない表面25の部分上に光が衝突することを防ぐ他の任意の構造とすることもできることを理解頂きたい。もちろん、言うまでもなくマスク20はエッチング液15内に置かれてもエッチング液15によりエッチングされない材料で形成すべきである。

【0017】絶縁性材料のエッチングを行う本方法のある例においては、支持面12はシリコンまたはシリコン含有材料などの半導体材料であり、層10は酸化物、たとえば、チタン酸ストロンチウムなどのアルカリ土類酸化物である。エッチング液15は、この例では HCl である酸と、この例ではHFであるパッシベーション材料とを

含む。HFは、エッチング・プロセスをパッシベーションして、支持面12と層10とを被不動態化エッチング液15に単純に浸漬するだけでは実質的にエッチングが起これないようにする。表面25をパッシベーションするには、液（たとえば12、4モルHClのエッチング液）

内に約1000ppm未満、好ましくは約50ppmのHFが存在すれば、必要とされるパッシベーションが起こることがわかっている。ここでは、支持面12と層10を被不動態化エッチング液15内に初期導入後比較的少量（たとえば一般的に数層の単層または10Å未満）のエッチングが起こることに注目されたい。しかし、このエッチングは初期の少量エッチングの後停止して、続かない。

【0018】エッチング・プロセスを始めるには、光（図3の矢印22）をエッチングすべき層10の表面25に当てる。この光は、エッチングすべき材料のバンドギャップとほぼ等しいかあるいはそれよりも大きなエネルギーを持つ紫外（UV）光を少なくとも含むことが好ましい。この光は、表面に結合するパッシベーションの励起エネルギーに合わせることもできる。好適な実施例においては、光は集束または視準されて、側壁やエッチングすべきでない他の部分に光が不用意に当たらないようにする。しかし、多くの用途においては、表面25上に直接置かれたマスク20と、妥当に照射することのできる光源とを用いるだけで、所期の目的を果たすには充分である。レーザを用いることによって自然に視準される光源を利用することができるが、レンズおよびアパーチャにより少なくとも部分的に視準または集束される光などの光源を用いることができる（たとえばレチクル・マスクを伴うステップ光）。図4に光の集束パターンの利用例を示す。レンズを通り濾波された水銀アーク・ランプがコストが安くUV範囲の強度が高いために好ましい。エッチングすべき部分の層10の表面に視準光を当てることで表面25のパッシベーションが打ち消され、層10の視準光を受けた部分のみのエッチングが始まり、光がある限り続く。

【0019】純粋なHCl（12、4モルHCl溶液）はエッチャントとして、一般に毎分10ないし15Åの速度でエッチングする。このプロセスにおいては、光が当てられるまで実質的にエッチングは起これない（上記の少量の初期エッチングを除く）。光が当たると、絶縁性層10は毎分50Å超の速度で、一般には毎分50ないし100Åの範囲の速度でエッチングされる。このため、エッチングされる特定の絶縁性材料におけるエッチング速度を決めることにより、エッチング深さを光により精密に制御することができる。さらに、光は層10の上面（最初は表面25）にしか当てられないので（エッチングが進行しても）、実質的には水平エッチングは起これず、側壁はアンダーカットなしで実質的に垂直である。さらに、たとえばSi、SiO₂や他の材料に対するチタン酸ストロンチウムの選択性が高いために、オーバーエッ

チングが大きくなる。このオーバーエッチングにより、より厚いあるいはより低速でエッチングされる部分が完全にエッチングされ、一方ですでにエッチングされた部分は、エッチャントや光にさらに露出されても本質的には影響を受けない。

【0020】きわめて少量の初期エッチング、すなわち上記の数層の単層または10Å未満のエッチングも許されないような用途（たとえば、エッチングされる層が約20Å未満である構造）においては、その構造体を被不動態化エッチング液15に浸す前に予備的にパッシベーションすることができる。この初期パッシベーションまたは予備パッシベーションは、エッチングすべき構造体を予備パッシベーション液に浸すことにより行うことができる。この溶液は、上記の例では水と1000ppm未満のHFである。予備パッシベーションとエッチングとの間の時間は厳密には考慮されない。すなわちある程度の時間（数日でも）が過ぎてよい。予備パッシベーション液はエッチングすべき層（たとえば層10）の表面上に初期パッシベーション層を形成し、構造体が被不動態化エッチング液に浸漬され光が照射されると、層がエッチング液内に入ると考えられる。この予備パッシベーションにより、初期の少量のエッチングが起これず、光が照射されるまでエッチングは起これない。ここでは、上記の予備パッシベーションまたは被不動態化エッチング液のいずれにおいても、任意のパッシベーション材料を用いることができることに注目されたい。ある例ではHFが用いられるが、任意の有機材料など多くの他の材料が、このプロセスにおいてエッチング抑制剤またはパッシベーション材料として機能する。

【0021】かくして、絶縁体詳しくは酸化物をエッチングするための新規の改善された方法が開示される。この新規の改善された絶縁体エッチング方法は、垂直エッチング断面と、水平エッチング制御、（非等方性）およびエッチングすべき材料に関する他の材料のエッチング選択性が改善される。さらに、絶縁体をエッチングする新規の改善された方法は、エッチング速度が改善される。好適な実施例においては、新規の改善されたエッチング方法を用いて、シリコンを含む半導体基板上のアルカリ土類酸化物（SrTiO₃、BaTiO₃、BaSrTiO₃を含む）をエッチングし、HFをパッシベーション材料とするHClエッチング液を用いる。

【0022】本発明の特定の実施例を図示および説明したが、当業者には更なる変更および改善が可能であろう。従って、本発明は図示される特定の形式に限られず、添付の請求項において本発明の精神および範囲から逸脱しないすべての変更を包含するものであることを理解頂きたい。

【図面の簡単な説明】

【図1】支持面上の絶縁性材料層の簡略な断面図である。

【図 2】被不動態化エッチング液に浸漬された図 1 の構造の簡略な断面図である。

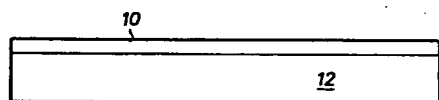
【図 3】視準光を当てて被不動態化面のパッシベーションを打ち消し、視準光を受ける表面のみで絶縁性材料層をエッチングする図 2 の構造の簡略な断面図である。

【図 4】照射された部分のみでエッチングが起こる光の集束パターンを示す。

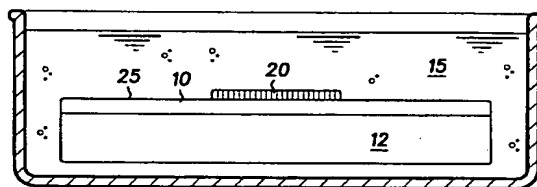
【符号の説明】

- 10 絶縁体層
- 12 支持面
- 15 エッチング液
- 20 マスク
- 22 光

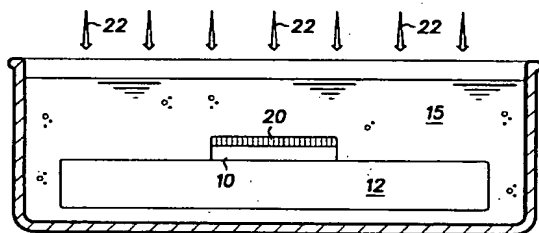
【図 1】



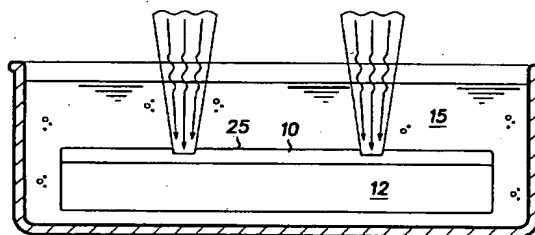
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 ルシア・アール・サレム
アメリカ合衆国アリゾナ州ギルバート、ノ
ース・ニールソン・レーン30

(72)発明者 ハーランド・ジー・トンプキンス
アメリカ合衆国アリゾナ州チャンドラー、
ウエスト・ミッション・ドライブ1125